

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-208748

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C08L 9/06  
C08K 3/04  
C08K 3/36

(21)Application number : 08-019980

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 06.02.1996

(72)Inventor : OTA TOSHIYUKI  
MATSUO KENJI  
SAKIYAMA ATSUSHI  
IWFUNE SEIICHIRO**(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the gripping power of a tire on a wet road and semi-wet road in low-temperature range and especially high-temperature range without deteriorating the abrasion resistance of the tire.

**SOLUTION:** The rubber composition contains 100 pts.wt. of a rubber component containing  $\geq 70$  pts.wt. of an SBR having a styrene content of 20-60%, 5-150 pts.wt. of silica having a nitrogen-adsorption specific surface area of 130-280m<sup>2</sup>/g, 5-170 pts.wt. of carbon black having a nitrogen-adsorption specific surface area of 80-280m<sup>2</sup>/g (the sum of the silica and the carbon black is 70-180 pts.wt.) and 3-50 pts.wt. of a 9C aromatic petroleum resin and/or an alkylphenol resin. The rubber composition contains 30-270 pts.wt. of an acetone-chloroform extractable component after vulcanization.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208748

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 片内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| C 0 8 L 9/06              | L B L |        | C 0 8 L 9/06 | L B L  |
| C 0 8 K 3/04              | K C T |        | C 0 8 K 3/04 | K C T  |
| 3/36                      | K C X |        | 3/36         | K C X  |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-19980

(22) 出願日 平成8年(1996)2月6日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 大田 俊行

東京都小平市小川東町3-5-5-639

(72) 発明者 松尾 健司

東京都小平市小川東町3-4-3-403

(72) 発明者 崎山 淳

東京都小平市小川東町3-2-6-504

(72) 発明者 岩船 盛一郎

東京都保谷市本町3-4-10-101

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性を損なわずに、低温域及び特に高温域のウェット路面及びセミウェット路面におけるグリップ力を向上させる。

【解決手段】 スチレン含有率20～60%のSBRを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が130～280m<sup>2</sup>/gのシリカを5～150重量部と、シリカとのトータル量が70～180重量部となるように窒素吸着比表面積が80～280m<sup>2</sup>/gのカーボンブラックを5～170重量部と、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂及び／又はアルキルフェノール系樹脂を3～50重量部とを含み、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が30～270重量部である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン含有率20～60%のスチレン-ブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が130～280m<sup>2</sup>/gのシリカを5～150重量部と、該シリカとのトータル量が70～180重量部となるように、窒素吸着比表面積が80～280m<sup>2</sup>/gのカーボンブラックを5～170重量部と、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂及び／又はアルキルフェノール系樹脂を3～50重量部とを含み、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が30～270重量部であること、を特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】 シランカップリング剤を前記シリカの3～20重量%含むことを特徴とする請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はタイヤトレッド用ゴム組成物に関し、さらに詳細には、一般舗装路のみならずサーキットのウェット路面上にて優れた制動性及び操縦安定性を発揮できると同時に、耐摩耗性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の自動車の高速化に伴い、タイヤに要求される特性は年々厳しくなっており、高速走行時のウェット路面における諸性能もその一つとして挙げられる。この高速走行時のウェット路面での制動性能や操縦安定性等の諸性能を向上するには、路面とのグリップ力を高めること及びタイヤトレッドパターンのブロック剛性を大きくして、コーナリング時のブロック変形を防止しコーナリング特性を良くすると共に、タイヤトレッドに形成された溝部の変形を防止して排水をスムーズに行いハイドロプレーニングを防止すること等が挙げられる。

【0003】そこで、従来は、力学的特性の優れたハイステレンSBRにシリカを配合して、グリップ力を高めていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のようなタイヤトレッド用ゴム組成物は、路面温度が15℃以下の低温域でのグリップ力を高めることはできるが、水による冷却効果の小さい15℃を越える高温域でのウェット路面、又はセミウェット（半乾き）路面では、十分なグリップ力を発現できないことが判明した。

【0005】また、一般的にグリップ力を向上させると、グリップ力と相反する性質である耐摩耗性が低下してしまうという問題もある。

【0006】本発明は上記事実を考慮し、耐摩耗性を損

なうことなく、低温域のみならず特に高温域におけるウェット路面、及びセミウェットの路面におけるグリップ力を向上させるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種配合剤に着目し鋭意検討を行った結果、下記的手段により、本発明の上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

(1) 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、スチレン含有率20～60%のスチレン-ブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が130～280m<sup>2</sup>/gのシリカを5～150重量部と、該シリカとのトータル量が70～180重量部となるように、窒素吸着比表面積が80～280m<sup>2</sup>/gのカーボンブラックを5～170重量部と、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂及び／又はアルキルフェノール系樹脂を3～50重量部とを含み、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が30～270重量部であること、を特徴とする。

(2) 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、前(1)項において、シランカップリング剤を前記シリカの3～20重量%含むことを特徴とする。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用されるゴム成分は、スチレン含有率が20～60%であるスチレン-ブタジエンゴムを含む。このスチレン含有率が20%未満の場合には、上記低温域及び高温域における所望のグリップ力を得ることができず、また、スチレン含有率が60%を越える場合には、ブロック剛性が必要以上に高く路面へのゴムの食い込みが少なく、所望のグリップ力を得ることができない。また、これらの効果が顕著となることから、スチレン含有率は30～45%であることが好ましい。このスチレン-ブタジエンゴムは、乳化重合、溶液重合等のような合成法によって合成されたものでもよい。

【0009】また、本発明に使用されるゴム成分は、上記のスチレン-ブタジエンゴム以外の他のゴム成分を含むことができる。他のゴム成分としては、シス-1, 4-ポリイソプレン、低シス-1, 4-ポリブタジエン、高シス-1, 4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、クロロプレン、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、天然ゴム等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、スチレン含有率が上記の範囲外であるスチレン-ブタジエンゴムを他のゴム成分として使用してもよい。これらの他のゴム成分は、本発明に使用されるゴム成分中に1種類又は2種類以上含まれてもよい。

【0010】スチレン含有率が上記範囲内であるスチレン-ブタジエンゴムの含有率は、本発明に使用されるゴム成分中に70重量部以上存在することが好ましい。該

スチレン-ブタジエンゴムの配合量が70重量部未満では、上記低温域及び高温域における所望のグリップ力が得られないので好ましくない。

【0011】また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積( $N_2$  SA)が $130 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカを含んでいる。シリカの窒素吸着比表面積が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、十分な弾性率が得られず耐摩耗性が悪化し、 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えるとグリップ力向上が望めない割りに混練作業性が低下するため好ましくない。

【0012】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物に使用できるシリカとしては、特に制限はないが、乾式法シリカ(無水ケイ酸)、湿式法シリカ(含水ケイ酸)等が挙げられ、湿式法シリカが好ましい。湿式法シリカの好適例としては、日本シリカ社製ニップシールVN3 A Q(商品名)等が挙げられる。

【0013】さらに、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積が $80 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを含んでいる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では十分な弾性率が得られず耐摩耗性が悪化し、 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、グリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。

【0014】使用できるカーボンブラックの例としては、HAF、ISAF、SAF等が挙げられ、SAFが低温域のウェット路面及び高温域のウェット路面又はセミウェット路面でのグリップ力等の性能の両立という点から好ましい。

【0015】これらのシリカ及びカーボンブラックの配合量は、前述のゴム成分100重量部に対して、それぞれ5～150重量部及び5～170重量部であり、かつこれらのトータルの配合量は、該ゴム成分100重量部に対して、70～180重量部である。シリカの配合量が5重量部未満では、ウェット路面におけるグリップ力が不十分であり、150重量部を越えるとグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が極端に悪化するため好ましくない。また、カーボンブラックの配合量が5重量部未満では、十分な補強性が得られず耐摩耗性が低下し、170重量部を越えるとグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。さらに、これらのトータルの配合量が、70重量部未満では十分なグリップ力と耐摩耗性が得られず、180重量部を越えるとグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。また、上記効果が顕著であることから、シリカ及びカーボンブラックの配合量は、それぞれ、10～130重量部、及び15～140重量部であり、かつこれらのトータルの配合量は、80～170重量部であることが好ましい。

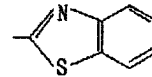
【0016】また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成

物は、シランカップリング剤を前記シリカの3～20重量%含んでいてもよい。シランカップリング剤はシリカとゴム成分との結合を強め、耐摩耗性を向上させる作用を有しており、シランカップリング剤の配合量が前記シリカの3重量%未満では、上記のシランカップリング剤添加の効果が現れず、20重量%を越えると、コストがアップする割に上記効果が得られず好ましくない。

【0017】本発明に好適に使用できるシランカップリング剤は、一般式 $Y_3-Si-C_nH_{2n}A$ で表される化合物であり、式中のYは炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基又は塩素原子で3個のYは同一でも異なってもよく、nは1～6の整数を示し、Aは $-S_mC_nH_{2n}Si-Y_3$ 基、ニトロソ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、塩素原子、イミド基及び $-S_mZ$ 基(ここで、mは1～6の整数であり、n及びYはそれぞれ前述の通りであり、またZは以下の化1、化2又は化3で表される基である)よりなる群から選ばれた基である。

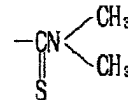
【0018】

【化1】



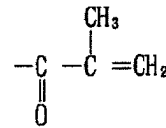
【0019】

【化2】



【0020】

【化3】



【0021】本発明に使用できるシランカップリング剤としては、具体的には、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリ

ルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等が挙げられ、カップリング剤添加効果とコストの両立という点からビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が好ましい。また、3個のYが同一でない例としては、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-ニトロプロピルジメトキシメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられる。

【0022】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂及び／又はアルキルフェノール系樹脂の樹脂を含む。ここで、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂とは、C<sub>9</sub>芳香族系モノマーの重合体をいい、C<sub>9</sub>芳香族系モノマーの例には、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クマロン、インデン等が挙げられる。C<sub>9</sub>芳香族系モノマーは単独で使用しても、2種以上使用してもよい。またアルキルフェノール系樹脂としては、p-tert-ブチルフェノール-アセチレン等のアルキルフェノール-アセチレン系樹脂、及びクレゾール類、キシレノール類、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール類を含むアルキルフェノール-ホルムアルデヒド系樹脂が挙げられる。これらの樹脂の軟化点としては60～150℃が好ましい。軟化点が60℃未満では高温域におけるウェット路面及びセミウェット路面における十分なグリップ力が得られず、また150℃を越えると混練の際に樹脂が均一に分散せず、耐摩耗性が著しく低下するため好ましくない。これらのC<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂及びアルキルフェノール系樹脂は単独で使用しても、2種以上を使用してもよい。C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂としては、日本石油化学社製ネオポリマー80(商品名、軟化点83℃)、同社製ネオポリマー140(商品名、軟化点145℃)等が好ましく、またアルキルフェノール系樹脂としては大日本インキ化学工業社製フェノライトAA1101(商品名、軟化点94℃)等が好ましい。

【0023】これらの樹脂の配合量は前述のゴム成分100重量部に対して、3～50重量部である。これらの

樹脂の配合量が3重量部未満の場合には目的とするグリップ力等のウェット性能での添加効果が得られず、50重量部を越える場合には混練作業性を著しく悪化させるため好ましくない。また、これらの効果が顕著である点から樹脂の配合量は、5～40重量部であることが好ましい。

【0024】さらに、本発明では、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が、前述のゴム成分100重量部に対して30～270重量部であることを必要とする。該抽出分が30重量部未満及び270重量部を越えると、いずれもグリップ力、耐摩耗性向上が望めない割りに混練作業性が悪化するため好ましくない。該抽出分は、グリップ力及び耐摩耗性と混練作業性との両立という点から30～200重量部であることが好ましい。

【0025】なお、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、上記以外にもゴム工業で通常使用されている硫黄等の加硫剤、各種加硫促進剤、各種軟化剤、各種老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、アロマティックオイル、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0026】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、本実施例に限定されるものではない。

【0027】下記の表1及び表2に示す配合処方(重量部)に従って、バンバリーミキサを用いて、各種タイヤトレッド用ゴム組成物を混練配合した。

【0028】得られたタイヤトレッド用ゴム組成物を145℃、45分で加硫した後、下記に示す各種の測定を行った。なお、スチレン-ブタジエンゴムのスチレン含量の測定は原料ゴムを用いて行った。

【0029】スチレン-ブタジエンゴムのスチレン含有率は699cm<sup>-1</sup>のフェニル基の吸収に基づいた赤外法による検量線から求めた。

【0030】アセトン・クロロホルム抽出法はJISK 6350に準じた。路面摩擦試験は、実開平5-66545号公報に記載された路面摩擦試験機を用いて試験を行った。図1に示すように、この路面摩擦試験機10は、アスファルト等で形成された路面34に設置された図示しない所定のケースに収納されていて、固定棒32を備えている。固定棒32の上部には、図示しない空気チューブを介して空圧源ユニット(図示省略)と連結されているペローズ31が固定されている。このペローズ31の真下には、空圧源ユニットから供給される空気圧によってペローズ31が加える下向きの荷重を検出するロードセル30と、モータ29とが配設されている。これらのロードセル30と、モータ29とは、ガイド棒33によってペローズ31の真下からずれないように固定されていて、検出データのばらつきを防止している。また、モータ29の真下には回転軸27が配置されてい

て、この回転軸27とモータ29の出力軸が連結されてモータ29の駆動により回転軸27が回転するようになっている。回転軸27の下部には、路面34との間で円盤状又は円筒状のゴムサンプル25を挟持するためのソケット26が連結されていて、ロードセル30、モータ29及び回転軸27と共にペローズ31からの下向きの荷重をゴムサンプル25に伝達しながら、回転軸27の回転に伴って路面34と平行方向に回転して、ゴムサンプル25を回転させるようになっている。また、回転軸27の近傍には、ゴムサンプル25の回転により発生するトルクを検出するトルクメータ28が配設されている。

【0031】このトルクメータ28及びロードセル30は図示しない計測制御トランクとそれぞれ電氣的に接続されていて、検出したトルク及び荷重を計測制御トランクへ送信するようになっている。この計測制御トランクは制御パネルを備えていて、送信されてきたトルクから算出した路面32とゴムサンプル25との摩擦力と、送信されてきた荷重とをこの制御パネルに表示するようになっている。また、この計測制御トランクは前述の空気源ユニットとも電氣的に接続されていて、ロードセル3

0から送信されてきた荷重を基に、空気源ユニットからペローズ31に供給される空気圧を調節して、ゴムサンプル25に加えられる荷重を制御している。なお、空気源ユニットと計測制御トランクとは、図示しない発電機と電氣的に接続されている。

【0032】路面摩擦試験は、上記路面摩擦試験機を用いて、荷重8kgf、回転速度20rpmにより行われた。また、得られた値(ラボム)は比較例1の値を100として指数表示をした。なお5°C、20°Cの値は、それぞれ低温域のウェット路面、高温域のウェット路面又はセミウェット路面における摩擦係数を示す指標であり、これらの値が大きい程、グリップ力が良いと評価する。

【0033】耐摩耗性については、ランボーン型摩耗試験機を用いて室温でスリップ率25%の条件で試験を行い、比較例1の値を100として指数表示をした。耐摩耗指数が大きい程耐摩耗性が良いと評価する。

【0034】これらの試験結果を表1～2にまとめた。

【0035】

【表1】

|                | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|----------------|------|------|------|------|------|
| SBR*1          | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| カーボンブラック*2     | 110  | 80   | 50   | 20   | 80   |
| シリカ*3          | 20   | 50   | 80   | 110  | 50   |
| トータル充填割合       | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  |
| シランカップリング剤*4   | 2    | 5    | 8    | 11   | 5    |
| アセトン・クロロホルム抽出分 | 136  | 148  | 169  | 188  | 149  |
| アロマチックオイル      | 100  | 110  | 130  | 150  | 110  |
| 樹脂A*5          | 30   | 30   | 30   | 30   | 0    |
| 樹脂B*6          | 0    | 0    | 0    | 0    | 30   |
| 加硫促進剤(CZ)*7    | 1.9  | 1.9  | 1.9  | 1.9  | 1.9  |
| 加硫促進剤(TOT)*8   | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  |
| 硫黄             | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| ラボム指数(5°C)     | 99   | 107  | 112  | 117  | 111  |
| ラボム指数(20°C)    | 105  | 109  | 111  | 113  | 113  |
| 耐摩耗指数          | 102  | 101  | 100  | 99   | 98   |

【0036】

【表2】

|                | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|----------------|------|------|------|------|------|
| SBR*1          | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| カーボンブラック*2     | 110  | 80   | 50   | 20   | 140  |
| シリカ*3          | 20   | 50   | 80   | 110  | 20   |
| トータル充填剤量       | 130  | 130  | 130  | 130  | 160  |
| シランカップリング剤*4   | 2    | 5    | 8    | 11   | 2    |
| アセトン・クロロホルム抽出分 | 137  | 149  | 170  | 189  | 179  |
| アロマチックオイル      | 130  | 140  | 160  | 180  | 170  |
| 樹脂A*5          | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 樹脂B*6          | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 加硫促進剤(CZ)*7    | 1.9  | 1.9  | 1.9  | 1.9  | 1.9  |
| 加硫促進剤(TOT)*8   | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  |
| 硫黄             | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| ラボム指数(5°C)     | 100  | 108  | 114  | 118  | 97   |
| ラボム指数(20°C)    | 100  | 104  | 106  | 108  | 101  |
| 耐摩耗指数          | 100  | 98   | 95   | 94   | 95   |

\*1 日本合成ゴム社製 0120 (商品名) (スチレン含有率35%)

\*2 SAF (N: SA150m<sup>2</sup>/g)

\*3 日本シリカ社製 ニップシールVN3 AQ (商品名、  
N: SA200m<sup>2</sup>/g)

\*4 DEGUSSA社製 Si-69 (商品名)

\*5 C: 芳香族系石油樹脂: 日本石油化学社製ネオポリマー140 (商品名)  
(軟化点145°C)

\*6 アルキルフェノール樹脂: 大日本インキ化学工業社製フェノライトAA1  
101 (商品名) (軟化点94°C)

\*7 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ-G (商品名、N-シクロヘキシ  
ル-2-ベンゾチアジール-1-スルフェンアミド)

\*8 大内新興化学工業社製 ノクセラーTOT-N (商品名、テトラキス-2  
-エチルヘキシルチウラムジスルフィド)

【0037】表1、表2からわかるように、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、低温域のグリップ力、高温域のグリップ力並びに耐摩耗性がいずれも高レベルでバランスされ、優れている。

【0038】ゴム種、量とカーボンブラック種、量とシリカ種、量とシランカップリング剤種、量とが同一で、実施例は樹脂を用い、比較例は樹脂を用いないという観点で、実施例1と比較例1、実施例2及び5と比較例2、実施例3と比較例3、実施例4と比較例4がそれぞれ対比される。この対比から実施例は比較例に比べ、低温域のグリップ力がほぼ同等、高温域のグリップ力及び耐摩耗性が優れていることがわかる。

【0039】

【発明の効果】本発明は、耐摩耗性を損なうことなく、低温域のみならず特に高温域におけるウェット路面、及びセミウェットの路面におけるグリップ力を向上させる

タイヤトレッド用ゴム組成物を提供できる。

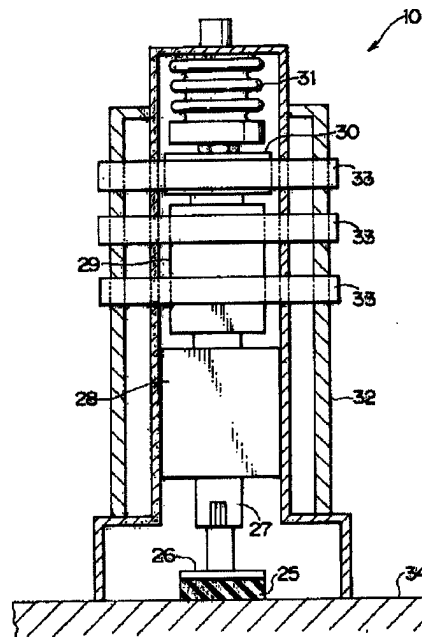
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の路面摩擦試験に用いられる路面摩擦試験機の主要部を示した断面図である。

【符号の説明】

- 10 路面摩擦試験機
- 25 ゴムサンプル
- 26 ソケット
- 27 回転軸
- 28 トルクメータ
- 29 モータ
- 30 ロードセル
- 31 ベローズ
- 32 固定枠
- 33 ガイド枠
- 34 路面

【図1】





**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 05-009338

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C08L 9/06  
// (C08L 9/06  
C08L 57:02 )

(21)Application number : 03-191306

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 05.07.1991

(72)Inventor : MAEDA SHU  
MATSUO KENJI**(54) TREAD RUBBER COMPOSITION HAVING HIGH GRIP PERFORMANCE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title composition improved in grip performance while maintaining abrasion resistance by blending a specific styrene-butadiene copolymer rubber with a petroleum resin in a specific amount.

**CONSTITUTION:** The objective composition containing (A) 100 pts.wt. styrene-butadiene copolymer rubber having 25-60wt.% (preferably  $\leq 45\%$ ) styrene component content and (B) 10-50 pts.wt. (preferably 20-40 pts.wt.) petroleum resin, consisting essentially of 9C aromatic resin, preferably having 80-140° C softening point.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-9338

(43) 公開日 平成5年(1993)1月19日

|                             |       |          |     |        |
|-----------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>5</sup>   | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 9/06                | L B L | 8016-4 J |     |        |
| // (C 0 8 L 9/06<br>57: 02) |       |          |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-191306

(22) 出願日 平成3年(1991)7月5日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 前田 周

東京都小平市小川東町3-5-9

(72) 発明者 松尾 健司

東京都小平市小川東町3-5-5

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54) 【発明の名称】 高グリップ性トレッドゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 スチレン成分含有量が25~60重量%のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム100重量部に対し、C。芳香族系樹脂を主成分とする石油樹脂10~50重量部を含有させてなる高グリップ性トレッドゴム組成物。

【効果】 耐摩耗性を維持しながら、グリップ性能を向上させる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン成分含有量が25～60重量%のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム100重量部に対し、C<sub>9</sub>芳香族系樹脂を主成分とする石油樹脂10～50重量部を含有してなる高グリップ性トレッドゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高グリップ性能のトレッドゴム組成物に関する。更に詳しくは耐摩耗性を落すことなく高グリップ性能を発揮するトレッドゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】サーキット等舗装路面上で行なわれるレースに使用されるタイヤのトレッドには、高いグリップ性能が要求される。従来、この高グリップ性能を得るためには、ポリマーとして高スチレン成分含有率のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを使用する方法、軟化剤を高配合する方法、カーボンブラックを高充填した配合系とする方法、粒子径の小さなカーボンブラックを使用する方法があり、これらの方法の組み合わせにより高グリップ性能を有するトレッド用ゴム組成物を得てきた。

【0003】しかしながら、一般的に高スチレン成分含有率のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムの使用により、耐摩耗性は低下し、また粒子径の小さなカーボンブラックの使用や、多量の軟化剤の使用は、カーボンブラックの分散に悪影響を及ぼし、耐摩耗性が更に低下するという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐摩耗性を落さずに、高グリップ性能を得るトレッド用ゴム組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、ゴムに配合する樹脂に着目して鋭意研究を行った結果、本発明を完成した。すなわち本発明は、スチレン成分含有量が25～60重量%のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム100重量部に対し、C<sub>9</sub>芳香族系樹脂を主成分とする石油樹脂10～50重量部を含有してなる高グリップ性トレッドゴム組成物である。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。C<sub>9</sub>芳香族系樹脂を主成分とする石油樹脂とは、ビニルトルエン、インデンを主要なモノマーとする炭素数9の芳香族留分を重合した樹脂であり、商品名としては、三井石油化学製ペトロジン、ミクニ化学製ペトライト、日本石油化学製ネオポリマー、東洋曹達製ベトコール等がある。

【0007】C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂の軟化点は80～140℃程度のものが、グリップの上昇割合が大きく好ましい。C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂の配合量としては、ゴム100重量部に対し、50重量部を超えて配合すると、耐

2

摩耗性が低下し、好ましくない。また10重量部未満の配合では、グリップ性能向上の効果が得られない。C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂は、高グリップ性能及び耐摩耗性を考慮すると、特にゴム100重量部に対し、20～40重量部の配合が好ましい。

【0008】ポリマーのスチレン-ブタジエン共重合体ゴムのスチレン成分の含有量は、25～60重量%であるが、スチレン成分が増加すると耐摩耗性が低下することを考慮すると、45重量%以下が好ましい。

【0009】本発明は前記のように、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂をスチレン-ブタジエン共重合体ゴムに配合することを要旨とするものであるが、この樹脂を配合することにより、損失正接(tanδ)が大きくなり、ポリマーのスチレン成分含有量を減らしても、同等の高グリップ性能が得られるため、高スチレン成分含有トレッドゴムの欠点である耐摩耗性低下の問題を解決できる利点がある。

【0010】また、この樹脂は加硫後の弾性率を下げる効果もあるため軟化剤を減量することができ、粒子径の小さいカーボンブラックの分散を良好にすることができる。

## 【0011】

【実施例】以下に本発明の実施例、比較例を掲げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。

## 【0012】(実施例1～7)(比較例1～4)

C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂として、三井石油化学製のペトロジンをを用いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)のスチレン成分含有量が表1、表2に示した各重量%のものを使用して、表1、表2に示す配合割合の実施例1～7のトレッドゴムを作成し、評価を行った。

【0013】比較例として、従来の方法である軟化剤を多量に使用した配合の比較例1～3と、本発明のC<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂の配合量が10重量部に満たない5重量部の比較例4を作成し、同様に評価を実施した。

【0014】評価は、1周4.4kmからなるサーキットで行なった。ここでグリップとは、10～20周目までの平均周回タイムをコントロールタイヤのタイムを100として指数表示したものである。100より大だとグリップが高いことを示し、100より小であるとグリップが劣ることを示す。

【0015】耐摩耗性は、タイヤ周囲の上3ヶ所で、サーキットを20周走行後、測定して平均したものを、同様に測定したコントロールタイヤの摩耗を100として指数表示したものである。耐摩耗性も、100より大であると耐摩耗性が良好であることを示し、100より小であると劣ることを示す。配合及び評価結果を表1、表2に示す。

## 【0016】

## 【表1】

|                                       | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| SBR (スチレン<br>成分含有量35%)                | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
| SBR (スチレン<br>成分含有量40%)                |          |          |          |          |          |          |          |
| SBR (スチレン<br>成分含有量45%)                |          |          |          |          |          |          |          |
| カーボンブラック<br>(SAF)                     | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
| 軟化剤 (アロマテ<br>ィックオイル)                  | 100      | 90       | 70       | 60       | 85       | 60       | 85       |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂 (軟化点80℃)  |          |          |          |          |          |          | 20       |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂 (軟化点80℃)  |          |          |          |          | 20       | 40       |          |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂 (軟化点140℃) | 10       | 20       | 40       | 50       |          |          |          |
| ステアリン酸                                | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 老化防止剤 (IPPD)*1                        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 重 鉛 華                                 | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 加硫促進剤 (DCM)*2                         | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      |
| " (DM)*3                              | 0.7      | 0.7      | 0.7      | 0.7      | 0.7      | 0.7      | 0.7      |
| 硫 黄                                   | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      |
| グリップ性<br>(指数表示)                       | 103      | 108      | 110      | 110      | 104      | 107      | 101      |
| 耐摩耗性<br>(指数表示)                        | 100      | 102      | 98       | 96       | 103      | 101      | 100      |

\*1 N-フェニル・N'-イソプロピル-P-フェニレンジアミン

\*2 ジフェニルゲアニジン

\*3 ジベンゾチアジルスルフィド

【表2】

|                                       | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| SBR (スチレン<br>成分含有量35%)                | 100      |          |          | 100      |
| SBR (スチレン<br>成分含有量40%)                |          | 100      |          |          |
| SBR (スチレン<br>成分含有量45%)                |          |          | 100      |          |
| カーボンブラック<br>(SAP)                     | 100      | 100      | 100      | 100      |
| 軟化剤 (アロマテ<br>ィックオイル)                  | 110      | 110      | 110      | 105      |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂 (軟化点60℃)  |          |          |          |          |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂 (軟化点80℃)  |          |          |          |          |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂 (軟化点140℃) |          |          |          | 5        |
| ステアリン酸                                | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 老化防止剤 (IPPB) #1                       | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 亜鉛華                                   | 8        | 8        | 8        | 8        |
| 加硫促進剤 (DGM) #2                        | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      |
| 〃 (DM) #3                             | 0.7      | 0.7      | 0.7      | 0.7      |
| 硫黄                                    | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      |
| グリップ性<br>(指数表示)                       | 100      | 103      | 108      | 100      |
| 耐摩耗性<br>(指数表示)                        | 100      | 98       | 97       | 100      |

#1 N-フェニル-N'-イソプロピル-P-フェニレンジアミン

#2 ジフェニルグアニジン

#3 ジベンゾチアジルジスルフィド

【0017】実施例1～7は、比較例1と対比して、グリップは向上する。また実施例1と比較例2、実施例2と比較例3とをそれぞれ比較すると、実施例はスチレン成分含有量が少ないにもかかわらず比較例と同等のグリップを維持したままで、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂の配合により耐摩耗性が向上している。

【0018】実施例7に示すように軟化点60℃の樹脂を用いたものはグリップ向上効果はあるが僅かであり、軟化点は60℃より高いものが好ましい。また実施例2、5、6と比較例1とをくらべると、グリップ性能と耐摩耗性が向上していることが判る。

【0019】実施例4は、比較例とくらべ、グリップ性能は非常に高いが、耐摩耗性は劣っている。従って、耐摩耗性を犠牲にして、高グリップ性能を求める時はともかく、樹脂の使用量は好ましくは10～40重量部である。

【0020】比較例4は、比較例1と同等の性能しか得られていない。即ちC<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂を配合しても、10重量部未満では効果は認められない。以上説明してきたように、本発明のトレッド用ゴム組成物は表1、表2から明らかなように、耐摩耗性を維持しながら、グリップ性能を向上するという効果が得られた。

【0021】

【発明の効果】スチレン-ブタジエン共重合体ゴム100重量部に対し、C<sub>9</sub>芳香族系石油樹脂を10～50重

量部配合することによって、耐摩耗性を維持しながら、グリップ性能を向上させたトレッド用ゴム組成物が得られた。

表1のつづき

|                                      | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| SBR (スチレン<br>成分含有量35%)               | 100      |          |          | 100      |
| SBR (スチレン<br>成分含有量40%)               |          | 100      |          |          |
| SBR (スチレン<br>成分含有量45%)               |          |          | 100      |          |
| カーボンブラック<br>(SAF)                    | 100      | 100      | 100      | 100      |
| 軟化剤(アロマテ<br>ィックオイル)                  | 110      | 110      | 110      | 105      |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂(軟化点60℃)  |          |          |          |          |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂(軟化点80℃)  |          |          |          |          |
| C <sub>9</sub> 芳香族系石油<br>樹脂(軟化点140℃) |          |          |          | 5        |
| ステアリン酸                               | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 老化防止剤(IPPB)*1                        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 亜鉛華                                  | 3        | 3        | 3        | 8        |
| 加硫促進剤(DGN)*2                         | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.8      |
| “(DN)*3                              | 0.7      | 0.7      | 0.7      | 0.7      |
| 硫黄                                   | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      |
| グリップ性<br>(指数表示)                      | 100      | 103      | 108      | 100      |
| 耐摩耗性<br>(指数表示)                       | 100      | 98       | 97       | 100      |

\*1 N-フェニル-N'-イソプロピル-P-フェニレンジアミン

\*2 ジフェニルグアニジン

\*3 ジベンゾチアジルスルフィド